

ТЕПЛОТА ОБРАЗОВАНИЯ ОРТОФОСФАТА СКАНДИЯ

*В. Н. Яглов, Г. П. Новиков, Л. А. Шаран, Е. Х. Лефарова,
Л. А. Маринова*

Ортофосфат скандия синтезировали из хлорида скандия и ортофосфорной кислоты при $pH=4$. Изучена растворимость $ScPO_4$ в растворах соляной кислоты разной концентрации. Установлено, что фосфат скандия труднорастворим и растворяется только в концентрированной соляной кислоте. Среднее значение произведения растворимости $[ScPO_4]$ с учетом всех фосфатных форм равно $1,1 \cdot 10^{-27}$. Близкое значение произведения растворимости получается, если исходить из предположения, что при малых значениях pH вся фосфорная кислота находится в недиссоциированной форме. Исходя из данных по равновесной растворимости $ScPO_4$ вычислено значение ΔG_p° этого процесса, которое равно 36,8 ккал. Для расчета термодинамических характеристик образования фосфата скандия, помимо экспериментальных данных, использованы табличные значения изобарно-изотермических потенциалов образования соответствующих ионов в одном растворе. Энтропию безводного фосфата скандия рассчитали по аддитивной схеме ($S_{Sc^{3+}}=9,7$ э.е., $S_{PO_4^{3-}}=13,7$ э.е.): $S_{[ScPO_4]}=23,4$ э.е.

Используя соотношения

$$\Delta G_{[ScPO_4]}^\circ = \Delta G_{(Sc^{3+})_{(aq)}}^\circ + \Delta G_{(PO_4^{3-})_{(aq)}}^\circ - \Delta G_F^\circ,$$

$$\Delta S_{f,[ScPO_4]}^\circ = S_{[ScPO_4]}^\circ - S_{[Sc]}^\circ - S_{[P=]}^\circ - 2S_{O_2}^\circ,$$

а также

$$\Delta H^\circ = \Delta G + T\Delta S^\circ,$$

получаем $\Delta G_{f, 298}[ScPO_4]$ и $\Delta H_{f, 298}[ScPO_4]^\circ$, равные соответственно -424 ± 2 и -451 ± 2 ккал/моль.

Теплота образования, рассчитанная таким образом, была сопоставлена со значениями $\Delta H_{f, [ScPO_4]}^\circ$, полученными методами приближенного расчета. Получено хорошее согласие.

Из водных растворов фосфат скандия кристаллизуется в форме дигидрата. Используя величину теплоты дегидратации $ScPO_4 \cdot 2H_2O$, определенную тензиметрическим методом ($\Delta H_{298}^\circ = 34,4$ ккал), рассчитали теплоту образования дигидрата: $\Delta H_{[ScPO_4 \cdot 2H_2O]}^\circ = -601 \pm 2$ ккал.

Белорусский технологический
институт им. С. М. Кирова
Минск

Поступила
30.III.1973

Статья полностью депонирована в ВИНТИ № 7290-73 Деп. от 14 ноября 1973 г.

УДК 536.722

ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СЕЛЕНИДОВ НИКЕЛЯ

*М. П. Морозова, В. А. Владимирова, Т. А. Столярова,
В. П. Непомнящая*

Изучено изменение энтальпии образования от состава в области гомогенности моноселенида и определены величины энтальпий образования $NiSe_{0,67}$ и $NiSe_2$. В качестве калориметрической реакции изучены реакция образования низших селенидов из металлического никеля и селена и реакция взаимодействия моноселенида с селеном.

Использованная калориметрическая установка [1] допускает проведение калориметрических определений при условии поддержания реагирующей смеси при высокой температуре в течение нескольких минут. Продукты реакции подвергали рентгенографическому анализу.

Рентгенограммы показали, что все препараты, кроме $NiSe_{1,33}$, лежащего за пределами области гомогенности, однофазны. Рентгеноструктурное исследование позволило установить протяженность областей гомогенности фазы β -NiSe с никель-арсенидной